TD de chimie n°2
Réactions acido-basiques

Applications directes du cours n°1, 3, 5, 8, 9 corrigés
TD : exercices n° 2, 4, 6, 7 Extrait DS n°10

Exercice n°1 : pH d'un acide fort ou d'une base forte

1. Calculer le pH d'une solution d'acide nitrique à $5{,}0.10^{-3}$ mol.L^{-1}. Quelle réaction néglige-t-on ? Dans quel zone de pH a-t-on le droit de le faire ?
2. Calculer le pH d'une solution de soude à $5{,}0.10^{-3}$ mol.L^{-1}.

- Ecrire l'équation de la réaction modélisant une transformation en solution aqueuse
- Déterminer la composition chimique du système dans l'état final
- Utiliser les diagrammes de prédominance pour prévoir les espèces incompatibles ou la nature des espèces majoritaires

Exercice n°2 : Eutrophisation (CCINP Physique-Chimie PSI 2021)

Lorsqu'un milieu aquatique reçoit trop de matières nutritives assimilables par les algues, celles-ci prolifèrent (**photo 1**). *L'eutrophisation peut aboutir à la mort des d'organismes vivants par asphyxie.*

Photo 1 - Eutrophisation

Un procédé de lutte contre l'eutrophisation consiste à réduire la teneur en phosphore des eaux rejetées par un ajout suffisant de chlorure de magnésium $MgCl_{2(s)}$, supposé entièrement soluble dans l'eau (Mg^{2+},$2Cl^-$). Le phosphore précipite alors sous forme de struvite de formule $MgPO_4NH_4(s)$ suivant l'équation bilan :

$$Mg^{2+}_{(aq)} + PO^{3-}_{4\,(aq)} + NH^{+}_{4(aq)} = MgPO_4NH_{4(s)}$$

On considère un effluent aqueux contenant initialement $C_P = 5{\cdot}10^{-3}$ mol$\cdot$ L^{-1} de phosphore et $C_N = 16{\cdot}10^{-3}$ mol. L^{-1} d'azote ammoniacal. Le pH de cet effluent est maintenu à 9,3.

Le phosphore peut être présent sous les formes suivantes : H_3PO_4, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-}, PO_4^{3-}. L'azote ammoniacal peut être présent sous les formes NH_4^+ et NH_3.

On suppose que l'hydroxyde de magnésium ($Mg(OH)_{2(s)}$) ne se forme pas.

On se propose de déterminer la masse minimale de chlorure de magnésium à ajouter dans 1 m^3 d'effluent pour faire apparaître le précipité de struvite.

Q13. Préciser sous quelles formes prépondérantes se trouvent le phosphore et l'azote ammoniacal dans cet effluent. Préciser les concentrations de ces différentes espèces prépondérantes.

Q14. Déterminer la concentration minimale de Mg^{2+} pour laquelle le précipité de struvite apparaît.

Q15. En déduire la masse minimale de chlorure de magnésium à ajouter dans 1 m^3 d'effluent pour faire apparaître le précipité de struvite.

Données thermodynamiques

H_3PO_4 est un triacide dont les constantes d'acidité sont : $pK_{a1} = 2,1$; $pK_{a2} = 7,2$; $pK_{a3} = 12,3$
Constante d'acidité du couple (ion ammonium, ammoniac) : $pK_a = 9,3$

Réaction de solubilité de la struvite :
$MgPO_4NH_{4(s)} = Mg^{2+}_{(aq)} + PO^{3-}_{4\ (aq)} + NH^{+}_{4(aq)}$
Produit de solubilité de la struvite : $K_s = 10^{-11}$

Masses molaires

$M(MgCl_2) = 95\ g{\cdot}mol^{-1}$
$M(NaCl) = 58,5\ g{\cdot}mol^{-1}$
$M(H_2O) = 18\ g{\cdot}mol^{-1}$

<u>Exercice n°3</u> : Stockage océanique du dioxyde de carbone (D'après CCINP Chimie PC 2022 et Agro Veto 2015)

Les océans recouvrent plus des deux tiers de la surface de la Terre ce qui leur permet d'être un réservoir de carbone important à l'échelle de la planète malgré la relativement faible solubilité du dioxyde de carbone dans l'eau. La réaction (1) de dissolution du dioxyde de carbone dans l'eau a pour équation :

(1) $CO_{2\,(g)} \rightleftharpoons CO_{2\,(aq)}$

Cette réaction a pour constante d'équilibre $K°_1$. La valeur de la constante $K°_1$ a été déterminée pour différentes températures, les résultats sont rassemblés dans la figure 2.

B1. La pression partielle en dioxyde de carbone dans l'atmosphère terrestre atteint aujourd'hui la valeur de 400 ppm, c'est-à-dire 400×10^{-6} bar. Déterminer l'expression puis donner la valeur de la concentration en $CO_{2(aq)}$ pour une pression partielle en dioxyde de carbone gazeux $P(CO_2) = 400\times10^{-6}$ bar et une température de 298 K.

B2. Préciser qualitativement l'influence de la température sur l'équilibre (1). En utilisant ce résultat, expliquer quelles zones océaniques de la planète jouent le mieux le rôle de stockage du dioxyde de carbone, et préciser quel est l'effet de l'augmentation de la température moyenne de la planète sur l'efficacité de ce stockage.

T (K)	$K°_1$
278	$6,31\times10^{-2}$
283	$5,37\times10^{-2}$
288	$4,57\times10^{-2}$
293	$3,89\times10^{-2}$
298	$3,39\times10^{-2}$
303	$2,89\times10^{-2}$

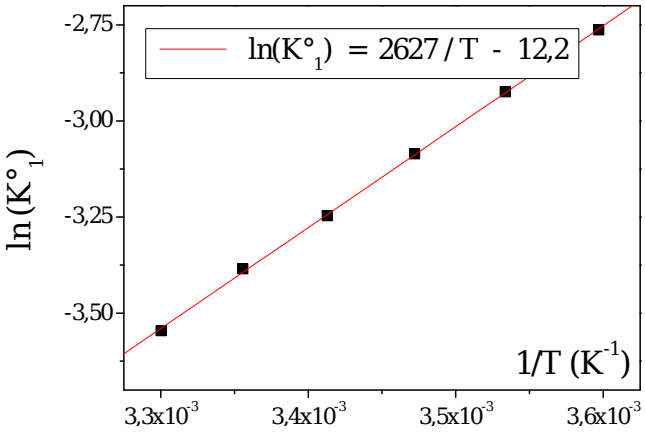


Figure 2 : Variation de $K°_1$ avec la température

B3. Quelles sont les interactions physicochimiques qui interviennent lors de la dissolution du dioxyde de carbone dans l'eau. Commenter

B4. Préciser l'influence de la pression sur l'équilibre (1). En déduire quel est l'effet de l'augmentation de la pression partielle en dioxyde de carbone dans l'atmosphère terrestre sur la concentration en $CO_{2(aq)}$ dans les océans.

Le dioxyde de carbone dissous dans l'eau est susceptible de s'hydrater en acide carbonique H_2CO_3 qui est un acide faible dans l'eau, selon les réactions d'équation (2) et (3) :

(2) $CO_{2\,(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_2CO_{3\,(aq)}$ $K°_2 = 1,70\times10^{-3}$ à 298 K

(3) $H_2CO_{3\,(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons HCO_3^-{}_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$ $K°_3 = 2{,}34\times10^{-4}$ à 298 K

Les espèces $CO_{2(aq)}$ et $H_2CO_{3(aq)}$ étant très difficiles à distinguer expérimentalement, les deux équilibres (2) et (3) ne sont pas étudiés de manière individuelle. On rassemble généralement les deux équations des réactions (2) et (3) sous la forme d'une unique équation (4) :

(4) $CO_{2\,(aq)} + 2\,H_2O_{(l)} \rightleftharpoons HCO_3^-{}_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$ $K°_4$

L'ion hydrogénocarbonate $HCO_3^-{}_{(aq)}$ est lui-même un acide faible dans l'eau :

(5) $HCO_3^-{}_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons CO_3^{2-}{}_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$ $K°_5 = 5{,}01\times10^{-11}$ à 298 K

B5. Donner l'expression de la constante $K°_4$ en fonction des constantes $K°_2$ et $K°_3$ puis déterminer la valeur numérique de la constante $K°_4$ à 298 K.

B6. Tracer le diagramme de prédominance des espèces $CO_{2(aq)}$, $HCO_3^-{}_{(aq)}$ et $CO_3^{2-}{}_{(aq)}$ en fonction du pH de la solution.

B7. Prévoir qualitativement l'effet de la dissolution du dioxyde de carbone sur le pH des eaux de surface océaniques.

B8. Expliquer quelle espèce parmi $CO_{2(aq)}$, $HCO_3^-{}_{(aq)}$ et $CO_3^{2-}{}_{(aq)}$ est minoritaire lorsqu'on met du dioxyde de carbone gazeux en présence d'eau pure initialement neutre.

B9. On considère de l'eau pure initialement neutre mise en contact avec une atmosphère contenant une pression partielle constante en dioxyde de carbone gazeux $P(CO_2)$ à 298 K. En utilisant des approximations pertinentes, donner l'expression du pH de la solution en fonction de $P(CO_2)$ puis déterminer la valeur numérique du pH pour $P(CO_2) = 400\times10^{-6}$ bar.

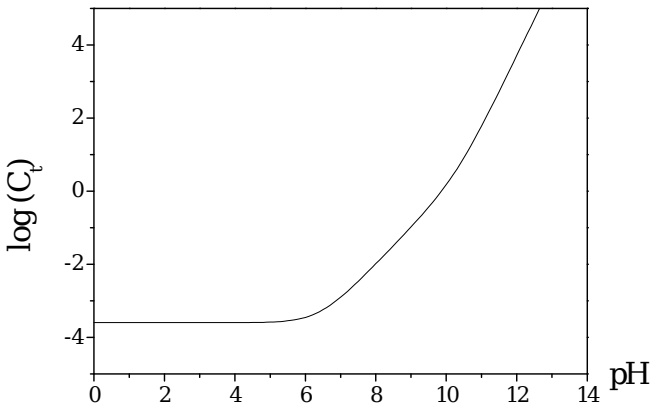
En réalité, l'eau des océans contient de nombreuses autres espèces chimiques dissoutes dont certaines possèdent des propriétés de tampon comme les dérivés de l'acide borique. Le pH des eaux océaniques est actuellement proche de 8,1 mais on estime que cette valeur est le résultat d'une diminution de 0,1 à 0,2 unité de pH depuis le début de l'ère industrielle.

Dans l'eau des océans, les espèces $CO_{2(aq)}$, $HCO_3^-{}_{(aq)}$ et $CO_3^{2-}{}_{(aq)}$ sont en équilibre permanent. La quantité totale de dioxyde de carbone dissous, appelée *quantité totale de carbone inorganique*, est la somme des concentrations molaires de ces trois espèces :

$$C_t = [CO_{2(aq)}] + [HCO_3^-{}_{(aq)}] + [CO_3^{2-}{}_{(aq)}]$$

B10. Donner l'expression de la quantité totale de carbone inorganique C_t dans la solution en fonction de $K°_1$, $K°_4$, $K°_5$, $P(CO_2)$ et de la concentration $[H_3O^+_{(aq)}]$ dans la solution. Puis interpréter la courbe représentant $\log(C_t)$ en fonction du pH de la solution (figure 3).

Figure 3 :
Courbe $\log(C_t) = f(pH)$, pour une pression partielle constante $P(CO_2) = 400$ ppm



B11. Préciser dans quel domaine de pH la quantité de carbone inorganique total est la plus grande. En déduire quel est l'effet d'une diminution du pH des eaux de surface sur la capacité des océans à jouer le rôle de stockage du dioxyde de carbone.

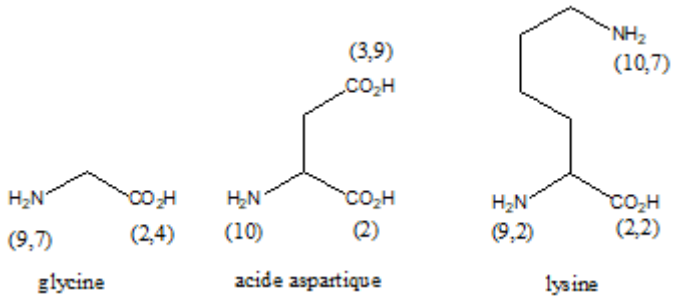
B12. En utilisant l'ensemble des résultats obtenus dans cette partie, expliquer pourquoi on parle de boucle de rétroaction complexe lorsqu'on étudie le stockage du dioxyde de carbone dans les océans.

Exercice n°4 : Électrophorèse d'acides aminés

1. On considère une solution aqueuse de glycine de concentration C = 0,010 mol.L^{-1}.
   a) Ecrire l'équation-bilan d'autoprotolyse de l'AMPHION ou ZWITTERION

b) Exprimer la constante d'équilibre associée K et calculer sa valeur.
c) Etablir la relation donnant la valeur du pH de cette solution. La calculer.

2. On souhaite séparer par électrophorèse les constituants d'une solution contenant les trois acides aminés suivants (les pKa des différents sites acido-basiques sont donnés entre parenthèses) :



Pour chaque acide aminé, donner la formule topologique de la forme la plus acide.

3. Donner le diagramme de prédominance de chaque acide aminé. On représentera les différentes formes que prend celui-ci selon le pH.
4. *Une électrophorèse est une technique de séparation qui utilise la différence de migration des espèces dans un champ électrique. L'échantillon à analyser est déposé au centre d'une plaque rectangulaire trempant dans une solution électrolytique. L'un des bords de la plaque est relié électriquement au pôle négatif d'un générateur de courant continu. Le bord opposé est relié au pôle positif.*

Expliquer pourquoi, si la solution contenant les trois acides aminés est à pH 6, on peut aisément les séparer par cette méthode.

Déterminer la valeur d'une constante d'équilibre acido-basique

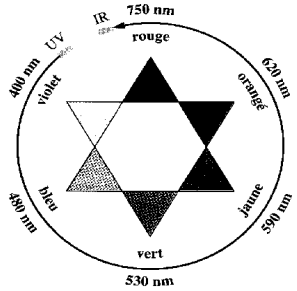
Exercice n°5 : Détermination du pK_A du Bleu de Bromothymol (BBT) par spectrophotométrie

Rappel de la loi de Beer-Lambert : Pour une solution contenant plusieurs espèces absorbantes i, l'absorbance de la solution est donnée par la relation : $A = l\sum_i \varepsilon_i C_i$ *où* l *est la longueur de la cuve,* C_i *la concentration molaire de l'espèce i et* ε_i *le coefficient d'extinction molaire de l'espèce i.*

1. Donner les unités de chaque terme intervenant dans la loi de Beer-Lambert.

A partir du spectre d'absorption de la forme acide du BBT (notée HIn), on détermine la longueur d'onde correspondant à son maximum d'absorption : λ_1 = 430 nm.

2. Quelle est la teinte d'une solution contenant uniquement HIn ?
3. On détermine de même la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption de la forme basique In^- : λ_2 = 620 nm. Quelle est la teinte d'une solution contenant uniquement In^- ?



Doc. 2. *Étoile des couleurs complémentaires : deux couleurs complémentaires sont diamétralement opposées.*

On mesure l'absorbance pour la longueur d'onde λ_1 de trois solutions contenant du BBT à une même concentration totale c :

- milieu fortement acide : A_1 = 0,196 ;
- milieu fortement basique : A_2 = 0,076 ;
- pour une solution (S) à pH = 7,10 : A_S = 0,140.

4. Montrer que le rapport des concentrations en forme acide et basique dans la

solution (S) peut s'écrire :¿¿

5. En déduire la valeur du pK_A du couple (Hin/In^-).

<u>Exercice n°6</u> : Détermination du pK_A du couple ammonium-ammoniac par conductimétrie

1. Calculer la conductivité de l'eau pure à 25°C.
2. On réalise à 25 °C une solution aqueuse d'ammoniac de concentration $6x10^{-5}$ $mol.dm^{-3}$
   a) Exprimer la conductivité de cette solution en fonction des concentrations des différentes espèces ioniques présentes.
   b) En effectuant une approximation que l'on justifiera, calculer le coefficient α d'ionisation (ou de protonation) de l'ammoniac dans la solution, sachant que la conductivité de cette solution vaut
   $\sigma = 6{,}97 \times 10^{-4}$ $S.m^{-1}$.
   c) Définir et calculer la constante d'acidité Ka du couple NH_4^+/NH_3.

<u>Données</u> :

Loi de Kohlrausch d'une solution diluée : La conductivité σ *est donnée par la relation :*

$$\sigma = \sum_i |z_i| \lambda_i [X_i]$$

z_i : charge de l'ion ; [Xi] : concentration effective $mol.m^{-3}$; λ_i *Conductivités molaires ioniques de l'ion i*

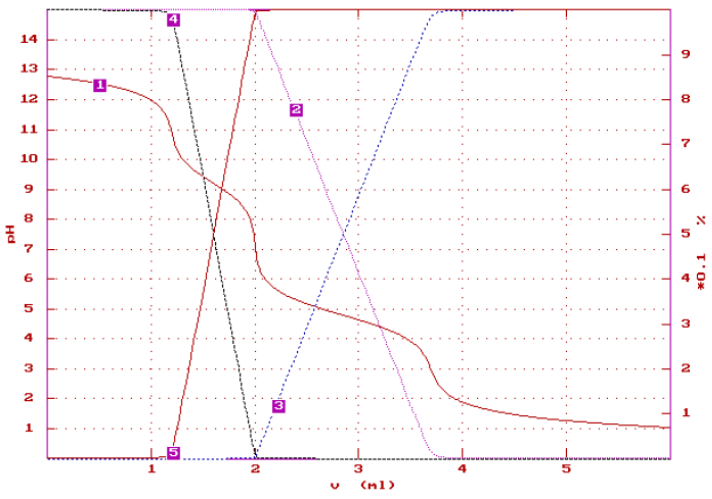
Formule de l'ion i	H_3O^+	NH_4^+	HO^-
Conductivités molaires ioniques de l'ion i λ_i *($S.m^2.mol^{-1}$)*	$349{,}8 \times 10^{-4}$	$73{,}4 \times 10^{-4}$	$198{,}0 \times 10^{-4}$

- Identifier et exploiter la réaction support d'un titrage acido-basique (recenser les espèces présentes dans le milieu au cours du titrage, repérer l'équivalence, justifier qualitativement l'allure de la courbe ou le changement de couleur observé).
- Exploiter une courbe de titrage pour déterminer une quantité de matière, masse ou concentration de l'espèce titrée.

<u>Exercice 7</u> : Titrage d'un mélange d'acides et de bases

Dans un bécher , on introduit V_1 = 10 mL de solution de soude à la concentration molaire C_1 ; V_2 = 5 mL de solution d'éthanoate de sodium à la concentration molaire C_2 ; V_3 = 5 mL de solution de chlorure d'ammonium (NH_4^+,Cl^-) à la concentration molaire C_3.

On dose le mélange ci-dessus avec de l'acide chlorhydrique à 1,0 $mol.L^{-1}$. La courbe de dosage simulée pH=f(V) , ainsi que les courbes pourcentages des espèces CH_3COO^-, CH_3COOH, NH_4^+ et NH_3 sont reproduites ci-dessous.



<u>Questions :</u>

1. Donner l'équation de la réaction se produisant dans le bécher avant le dosage.
2. Quelles sont les réactions de titrage possibles ? Dans quel ordre ?
3. Combien observe-t-on de sauts de pH sur le tracé ? En déduire s'il reste de la soude dans le bécher avant le dosage.
4. Identifier les courbes 2, 3, 4 et 5.

5. Retrouver grâce au diagramme les pK_A de l'acide éthanoïque et de l'ion ammonium .
6. Calculer C_1, C_2 et C_3.

Données : pKa(CH_3COOH/CH_3COO^-) = 4,8 et pKa(NH_4^+/NH_3) = 9,2.

Exercice 8 : Titrage d'un polyacide faible par une base forte

La limonade est une boisson gazeuse contenant un acidifiant désigné par le code E330 : il s'agit de l'acide citrique qui sera désigné ici par H_3A. On souhaite réaliser le dosage d'une limonade par de la soude.

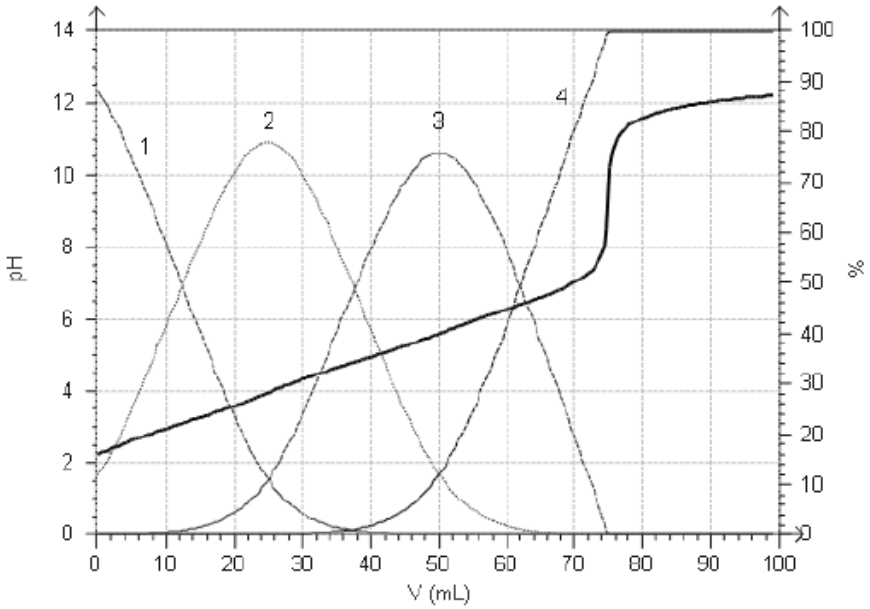
1. Quel(s) problème(s) peut poser le fait que la limonade soit gazeuse ?

2. Comment y remédier ?

3. La simulation du dosage de 50 mL *d'acide citrique H_3A* de concentration $5{,}0.10^{-2}$ mol.L^{-1} par de la soude à 0,10 mol.L^{-1} est représentée ci-dessous. Les courbes de distribution des différentes espèces (H_3A, H_2A^-, HA^{2-} et A^{3-}) y sont également représentées.

a) Donner les équations de réaction des transformations ayant lieu pendant le titrage.

b) Expliquer pourquoi un seul saut de pH est observé.



4. Lors du dosage des 50 mL *de limonade* par de la soude à 0,10 mol.L^{-1}, on trouve un volume équivalent v_e = 12,0 mL.

a) Ecrire la condition réalisée à l'équivalence.

b) En déduire la concentration de l'acide citrique dans la limonade.

Exercice n°9 : Titrage de l'acide acrylique

On souhaite vérifier la concentration d'une solution d'acide acrylique noté AH un peu ancienne (notée S_0). Il est écrit sur l'étiquette : $C_0 = 6{,}25.10^{-1}$ mol.L^{-1}. Pour cela, on décide de réaliser un titrage acido-basique.

On dispose d'une solution titrante de soude (Na^+, HO^-) de concentration $C_T = 5{,}00.10^{-2}$ mol.L^{-1}.

Avant dosage, la solution d'acide acrylique est diluée exactement vingt fois pour obtenir la solution (S). Une prise d'essai V_2 = 20,0 mL de la solution (S) est diluée par ajout d'un volume de 50 mL d'eau distillée, puis titrée par la solution d'hydroxyde de sodium.

On note V_0 le volume total initial de la solution titrée, V_T le volume de solution titrante ajouté et V_E le volume versé à l'équivalence. Le titrage est suivi par pH-métrie et par conductimétrie. (On notera γ la conductivité de la solution.) Les courbes pH = f(V_T) et $\gamma \times (V_0 + V_T)$ = f(V_T) sont données à la fin de l'énoncé.

On donne : *$pK_A(AH/A^-) = 4{,}25$.*

1. Écrire la réaction de dosage ainsi que la relation à l'équivalence (en fonction de C_0, V_2, C_T et V_E).

2. Étude du titrage conductimétrique.
   a) A l'aide de la courbe de titrage $\gamma \times (V_0 + V_T) = f(V_T)$, déterminer le volume équivalent V_E.
   b) En déduire la concentration réelle de la solution S_0.
      La valeur de V_E obtenue est-elle celle attendue ?
   c) Expliquer qualitativement l'allure de la courbe de conductivité corrigée $\gamma \times (V_0 + V_T) = f(V_T)$ obtenue expérimentalement. On précisera pour chaque partie quelles espèces chargées apparaissent et disparaissent dans le bécher.
   d) Pourquoi trace-t-on $\gamma \times (V_0 + V_T) = f(V_T)$ au lieu de $\gamma = f(V_T)$?
3.
   a) Calculer le pH de la solution d'acide acrylique dans le bécher avant le début du titrage (après ajout des 50 mL d'eau distillée). Comparer à la valeur lue sur la courbe.
   b) Quel pH obtient-on en considérant que la concentration marquée sur l'étiquette est bonne ?
   c) Peut-on utiliser une seule mesure de pH, à la place d'un titrage, pour déterminer la concentration en acide acrylique dans la solution S ?

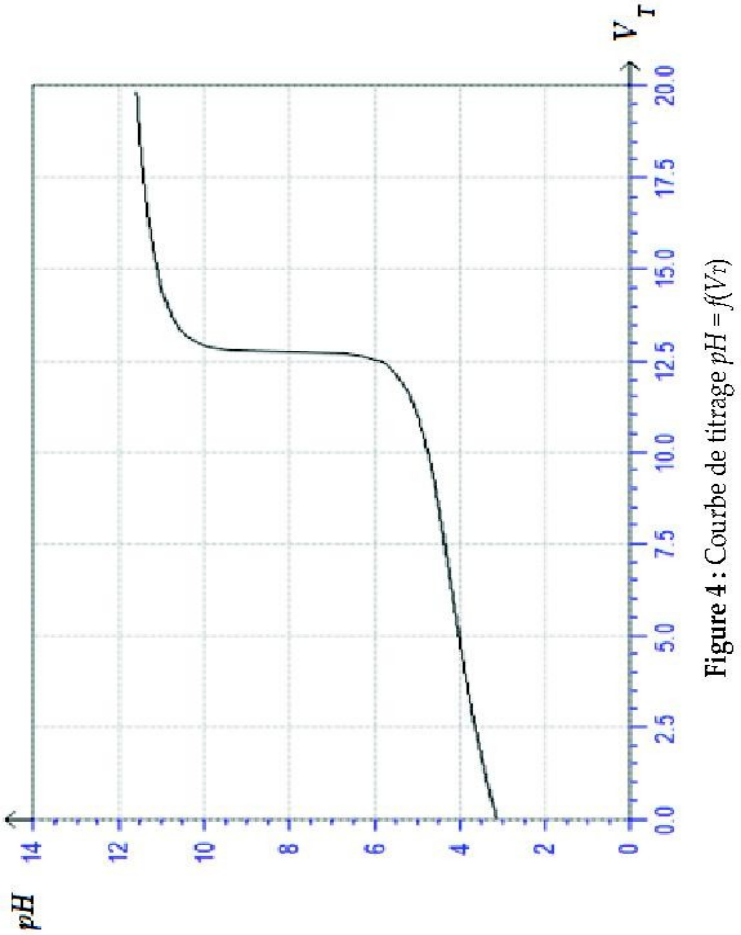


Figure 4 : Courbe de titrage $pH = f(V_T)$

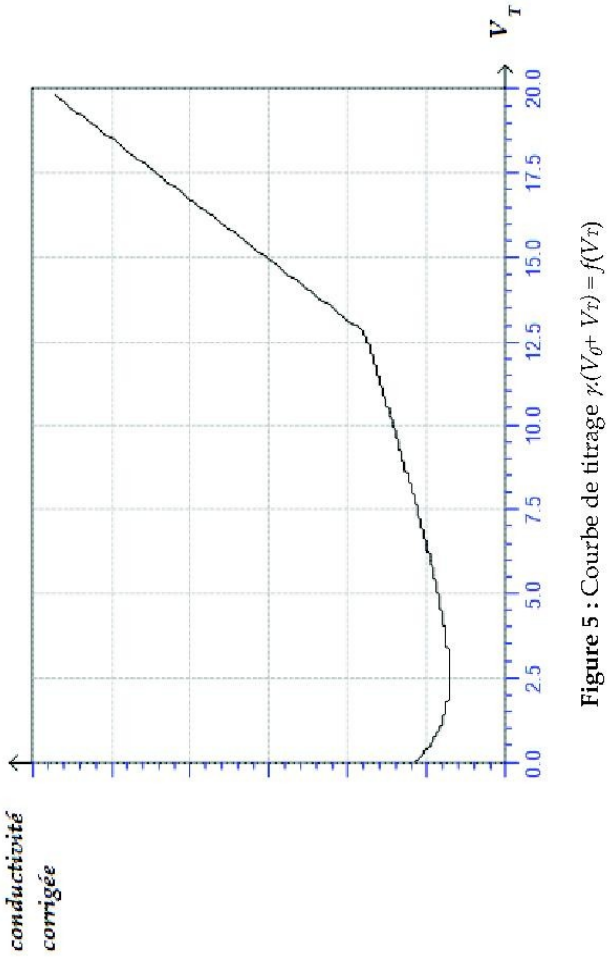


Figure 5 : Courbe de titrage $\gamma.(V_0+V_T) = f(V_T)$

<u>Exercice n°10</u> : Carbonate de strontium* - Extrait DS - Mines-Ponts Chimie PSI 2021**

1- Le carbonate de strontium ($SrCO_3$) est pratiquement insoluble dans l'eau, mais sa solubilité s'accroît significativement si l'eau est saturée en dioxyde de carbone. On suppose dans la suite que CO_2 (aq) est équivalent à CO_2, H_2O.
Etablir le diagramme de prédominance des espèces du carbone : CO_2, H_2O ; HCO_3^- ; CO_3^{2-} en fonction du pH de la solution.

2- Le carbonate de strontium $SrCO_3$ peut se décomposer selon $SrCO_3(s) = Sr^{2+}_{(aq)} + CO_3^{2-}_{(aq)}$. Ks
La constante de cette réaction vaut : $Ks = 7{,}6.10^{-10}$ à 298 K
On dissout du carbonate de strontium jusqu'à saturation dans une solution aqueuse où barbote du gaz carbonique sous une pression fixe en dioxyde de carbone de 1,0 bar.

a- Quelle est la concentration en CO_2, H_2O ?

Les ions carbonates susceptibles de se former par dissolution du carbonate de strontium réagissent avec CO_2, H_2O et sont transformés en ions HCO_3^-. L'équation de dissolution du carbonate de strontium dans un tel milieu s'écrit alors : $SrCO_3(s) + CO_2, H_2O = Sr^{2+}_{(aq)} + 2\ HCO_3^-_{(aq)}$ K'

b- Exprimer la constante K' de cet équilibre en fonction de K_S.

c- Quelle est la relation entre K' et la solubilité s' du carbonate de strontium dans cette solution ?

d- Calculer cette solubilité s'. Commenter.

Données :

pKa de couples acido-basiques à 298 K :

CO_2, H_2O/ HCO_3^- $pKa_1' = 6{,}4$

HCO_3^-/CO_3^{2-} $pKa_2' = 10{,}4$.

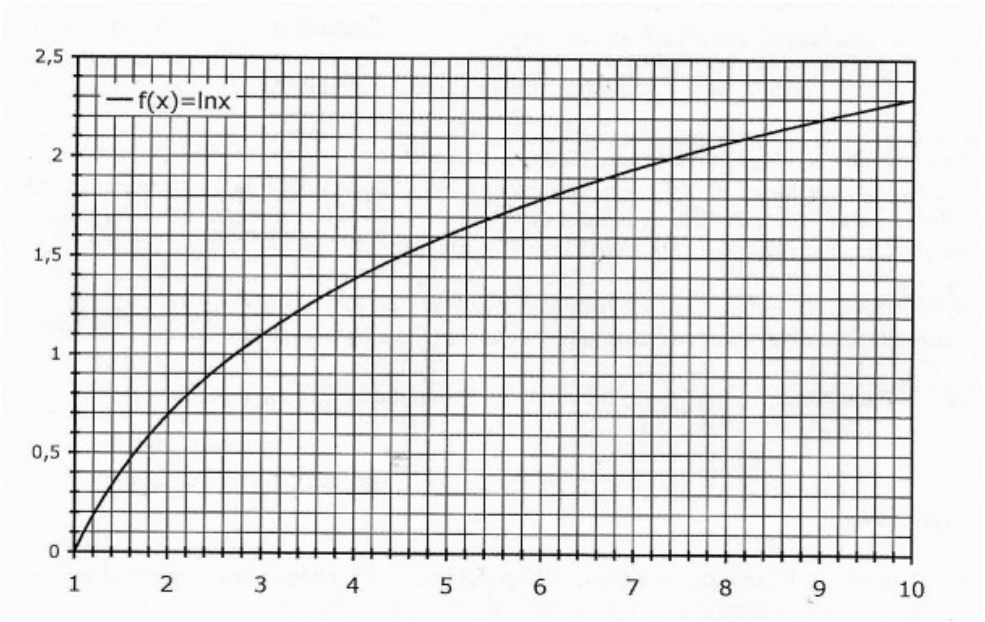
H_2O/HO^- pKe = 14,0

Constantes de solubilité à 298 K :

Equilibre CO_2 (g) = CO_2 (aq) K = 0,024

P° = 1,00 bar = $1,00.10^5$ Pa.

Approximations numériques: $\sqrt[3]{50} \approx 3,7$ $\sqrt{2} \approx \frac{10}{7}$ $\sqrt{3} \approx \frac{7}{4}$ $\exp(-21) \approx 7,6.10^{-10}$ $\log X = \frac{\ln X}{2,3}$



Éléments de correction

Exercice 1 :

1) l'acide nitrique étant un acide fort, il se dissocie totalement dans l'eau selon : HNO_3 (l)+ H_2O(l) → $H_3O^+ + NO_{3(aq)}^-$ donc $[H_3O^+] = 5,0.10^{-3}$ mol.L^{-1}. Ainsi pH = - log($[H_3O^+]$) = 2,3. On a négligé l'autoprotolyse de l'eau (OK si pH < 6,5 ou pH > 7,5).

2) En faisant le même raisonnement pour la solution de soude, il vient pH = 14 + log[HO-]

A.N . pH = 14 + log ($5,0.10^{-3}$) = 11,7 ≈ 12

Exercice 3 : Stockage océanique du dioxyde de carbone

B1. Appliquons la loi d'action de masse à l'équilibre de dissolution du dioxyde de carbone gazeux dans l'eau

CO_2 (g) = CO_2 (aq) $K_1°$

$$K_1° = \frac{aCO2_{(aq)éq}}{aCO2_g éq} = \frac{[CO2(aq)]éq}{C°} \times \frac{P°}{pCO2\,éq}$$

⇨ $\boxed{[CO_2(aq)]_{éq} = K_1° \, C° \times \frac{PCO2\,éq}{p°}}$

⇨ A.N : $[CO_2(aq)]_{éq} = 1,36.10^{-4}$ mol.L^{-1}

Remarque très importante : C'est une concentration qui n'évolue pas à pression partielle de dioxyde de carbone et température fixées !

B2. D'après la figure 2, $K_1°$ diminue si T augmente. La réaction inverse de déstockage du dioxyde de carbone marin est favorisé si la température augmente. Les zones océaniques froides stockent davantage de dioxyde de carbone que les zones océaniques chaudes et l'augmentation de la température moyenne de la planète tend à diminuer l'efficacité du stockage.

B3. Ce sont les liaisons hydrogènes entre les oxygènes du dioxyde de carbone et l'eau. Ces liaisons intermoléculaires sont faibles et se brisent à température élevée. Le dioxyde de carbone dégaze alors et

sa solubilité dans l'eau diminue fortement quand la température augmente.

B4. Par définition le quotient de réaction $Q = \frac{[CO2(aq)]}{C^\circ} \times \frac{P^\circ}{pCO2}$

Lorsque la pression augmente à composition constante la pression partielle p_{CO2} augmente aussi puisque d'après la loi de Dalton $p_{CO2} = x_{CO2} \times P$. Le quotient de réaction diminue et K reste constant à température donnée

=> $Q < K$. La réaction évolue dans le sens direct de dissolution du dioxyde de carbone gazeux dans les océans si la pression augmente.

B5. On a la combinaison linéaire d'équations (4) = (2) + (3) d'où $K°_4 = K°_2 \times K°_3 = 3{,}98.10^{-7}$

B6. **$CO_2(aq)$** **6,4** **$HCO_3^-(aq)$** **10,3** **$CO_3^{2-}(aq)$**

_____|_____|_____> pH

B7. Le dioxyde de carbone est un acide dans l'eau. Il abaisse donc la valeur du pH des eaux de surface océaniques.

B8. Par lecture directe du diagramme de prédominance, on voit qu'à pH acide (pH < 6) l'espèce minoritaire est l'ion carbonate **$CO_3^{2-}(aq)$** et l'espèce majoritaire **$CO_2(aq)$.** Rq : on a **[$CO_2(aq)$] > [HCO_3^-] > [CO_3^{2-}] aux pH acides.**

B9. On attend un pH acide (pH < 6). On peut émettre deux hypothèses :

Hypothèse 1 : On considère uniquement la première acidité (**[CO_3^{2-}] négligeable devant [$CO_2(aq)$] et [HCO_3^-] d'après B6.)**

Hypothèse 2 : On néglige les ions H_3O^+ provenant de l'autoprotolyse de l'eau.

Réaction prépondérante : Acidité du dioxyde de carbone dans l'eau

	$CO_{2(aq)}$	+	**$H_2O_{(l)}$**	=	**$HCO_3^-{}_{(l)}$**	+	**H_3O^+**
	$K°_4$						
EI	**C=1,36.10^{-4} mol.L^{-1}**			**0**	**ε (ε≈ 0 ; Très faible)**		
EF	**C (constante !)**			**X**	**X**		

On pose $C = [CO_2(aq)]_{éq} = 1{,}36.10^{-4}$ mol.L^{-1} Par propriété, cette valeur est constante f B1 car $C = K_1° C° \times \frac{PCO2\,éq}{p^\circ}$ à p_{CO2} fixée

D'après la loi d'action de masse, on a $K°_4 = a_{¿¿¿} \; a_{¿¿¿} = {¿¿¿} \; {¿¿¿}$

avec C° = 1 mol.L^{-1} concentration standart et $[CO¿¿2]éq = ¿¿C$

$K°_4$ = $\frac{x^2}{C}$

⇨ **X^2 = ($K°_4$ C)** = $K_1° C° . \frac{PCO2\,éq}{p^\circ} C$

⇨ **X =** $\sqrt{K_1^\circ C C^\circ \frac{p_{CO2}{}_{éq}}{p^\circ}}$.

pH = - log X = $-\frac{1}{2}$ **log (** $K_1^\circ C C^\circ \frac{p_{CO2}{}_{éq}}{p^\circ}$ **)** .

A.N : pH = 5,6

Vérification des hypothèses : Puisque pH < 6 , les ions oxonium apportés par l'autoprotolyse de l'eau sont négligeables devant ceux apportés par l'acide majoritaire $CO_2(aq)$. De plus à pH < 6 , le diagramme de prédominance permet de vérifier que la concentration en ion carbonate [CO_3^{2-}] est négligeable devant celles du dioxyde de carbone [$CO_2(aq)$] et de l'ion hydrogénocarbonate[HCO_3^-]. Les deux hypothèses sont validées.

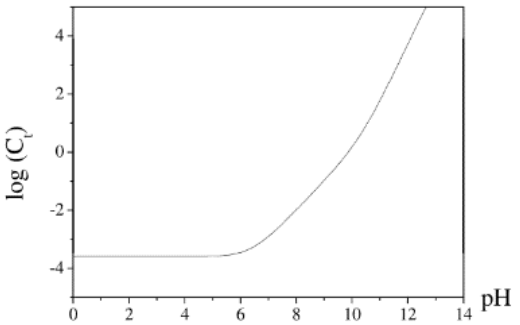
B10. Les concentrations effectives sont celles de l'équilibre

Loi d'action de masse (B1.) $[CO_2(aq)]_{éq} = K_1° C° \times \frac{PCO2\,éq}{p^\circ}$

Conservation des noyaux de carbone Ct = $[CO¿¿2]¿$ **+ [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]**

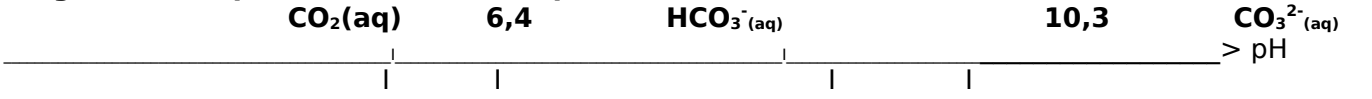
C_t = $[CO¿¿2]¿$**(1 +** $¿¿¿$ **+** $¿¿¿$**)**

C_t = $[CO¿¿2]¿$**(1 +** $\frac{K_4^\circ}{h}$ **+** $\frac{K_4^\circ K_5^\circ}{h^2}$ **)**



$$C_t = K_1^\circ C^\circ \times \frac{PCO2\,éq}{p^\circ}\left(1 + \frac{K_4^\circ}{h} + \frac{K_4^\circ K_5^\circ}{h^2}\right).$$

Diagramme de prédominance des espèces :



Interprétation de la courbe $\log(C_t) = f(\text{pH})$

– pH < 5,4 : zone de prédominance de $\left[CO_2(aq)\right]$:

$$C_t = K_1^\circ \frac{p_{CO_2(g)}}{p^\circ}$$

$\log(C_t)$ est constant

– 7,4 < pH < 9,3 : zone de prédominance de $\left[HCO_3^-\right]$:

$$C_t = K_1^\circ \frac{p_{CO_2(g)}}{p^\circ}\frac{K_4^\circ}{\left[H_3O^+\right]}$$

$\log(C_t)$ est une droite de pente 1

– 10,3 < pH : zone de prédominance de $\left[CO_3^{2-}\right]$:

$$C_t = K_1^\circ \frac{p_{CO_2(g)}}{p^\circ}\frac{K_4^\circ K_5^\circ}{\left[H_3O^+\right]^2}$$

$\log(C_t)$ est une droite de pente 2.

B11. Log(Ct)=f(pH) est une fonction croissante du pH.
La concentration en carbone « dissous » sous toutes ses formes possibles augmente quand le pH augmente. L'acidification des eaux de surface océaniques provoque donc une diminution de la capacité de stockage du dioxyde de carbone dans les océans.
B12. L'augmentation de l'effet de serre diminue la capacité de stockage du dioxyde de carbone dans les océans (B.2.)
Lorsque la capacité de stockage diminue, le dioxyde de carbone dégaze. Cela augmente la pression partielle en dioxyde de carbone dans l'atmosphère et cet effet tend à refaire passer le dioxyde de carbone en solution pour rétablir l'équilibre (B.4.).
Le dioxyde de carbone qui s'est redissous dans les océans se transforme en hydrogénocarbonate et en ions oxonium ce qui acidifie l'océan. En réaction, les ions carbonates dissous réagissent sur les ions oxonium excédentaire pour reformer des ions hydrogénocarbonates et du dioxyde de carbone ce qui limite la réaction d'acidification précédente. Chaque action entraîne une réaction du système car l'ensemble est régi par des équilibres. On parle de boucle de réaction complexe.

Exercice 5 : 1) A sans dimension, l en mètres, C en $mol.L^{-1}$, ε en $L.mol^{-1}.m^{-1}$ **2)** jaune **3)** bleu **4)** $A_1 = \varepsilon(HIn).l.c$; $A_2 = \varepsilon(In^-).l.c$;
$A_S = \varepsilon(HIn).l.(c-x) + \varepsilon(In^-).l.x$ avec $[HIn] = c-x$ et $[In^-] = x$. **5)** $pK_A = pH - \log((A_1-A_S)/(A_S-A_2)) = 7,2$

Exercice 8 :
1) Il y a deux problèmes principaux : le premier, pratique, vient des bulles : elles faussent le volume prélevé et peuvent provoquer une mousse gênante lors de la manipulation ; le deuxième, théorique : le dioxyde de carbone des bulles est un acide, qui va donc réagir avec la soude titrante et fausser le dosage.
2) Il faut procéder à un dégazage en agitant et/ou en chauffant la limonade.
3) a) On voit sur les courbes de distribution que les espèces 1 (H_3A), 2(H_2A^-), et 3(HA^{2-}) réagissent. A la fin, prédomine l'espèce 4 (A^{3-}) en solution. Équations des transformations : $H_3A + HO^- = H_2A^- + H_2O$; $H_2A^- + HO^- = HA^{2-} + H_2O$; $HA^{2-} + HO^- = A^{3-} + H_2O$
b) On observe un seul saut (titrage simultané) car les pKA des 3 couples sont trop proches. On peut les déterminer grâce aux courbes de distribution en lisant le pH correspondant aux intersections des courbes de distribution. Attention, il ne faut pas oublier de reporter sur la courbe de pH ! $pKA_1 = 3,0$; $pKA_2 = 4,5$; $pkA_3 = 6,5$ (approximativement).
4)a) Le titrage étant simultané, on somme les 3 réactions : $H_3A + 3HO^- = A^{3-} + 3H_2O$
Relation à l'équivalence : $n(H_3A_{dosé})/1 = n(HO^-_{versé\ à\ l'équivalence})/3$
b)$[H_3A] = [HO^-]*V_E/(3V_p)$ avec $V_E = 12,5$ mL et $V_p = 50,0$ mL → $[H_3A] = 8,0.10^{-3}$ $mol.L^{-1}$

Exercice 9 :
1) $AH + HO^- \rightarrow A^- + H_2O$; $(C_0/20)V_2 = C_TV_E$ **2)a)** intersection des droites : $V_E = 12,6$ mL **2)b)** $C_0 = 6,3.10^{-1}$ $mol.L^{-1}$
2)c) 0<V<2,5mL : AH est partiellement dissocié en H_3O^+ et A^- ; H_3O^+ est consommé par l'ajout de HO^- => $[H_3O^+]$↘, $[Na^+]$↗. Comme $\lambda(H_3O^+) >> \lambda(Na^+)$, γ ↘. 2,5<V<12,6mL : $AH + HO^- \rightarrow A^- + H_2O$ => $[A^-]$↗, $[Na^+]$↗ => γ ↗. V>12,6mL : ajout de HO^- et Na^+ : $[HO^-]$↗, $[Na^+]$↗ et comme $\lambda(HO^-) >> \lambda(A^-)$ alors γ ↗↗
2)d) pour obtenir des portions de droites (s'affranchir de la dilution). **3)a)** pH = 3,2 **3)b)** on obtient pareil avec 0,625 au lieu de 0,63 mol.L-1. **3)c)** une seule mesure n'est pas assez précise